

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-182330

(43)Date of publication of application : 27.07.1988

(51)Int.Cl.

C08G 63/16

(21)Application number : 62-013453

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.1987

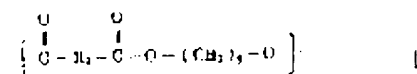
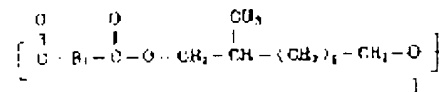
(72)Inventor :  
ISHIDA MASAO  
FURUMIYA YUKIATSU  
HIRAI KOJI  
OKAYA TAKUJI

## (54) POLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester which, when used for an elastomer such as urethane, an adhesive or the like, can give thereto excellent hydrolysis resistance, low-temperature properties, low-temperature resistance and flex resistance, by using a diol component based on two specified diols.

CONSTITUTION: A polyester either having repeating units of formula I having a 2-methyl-1,8-octanediol residue as a diol component or having said repeating units and repeating units of formula II having 1,9-nonanediol residue as a diol component, wherein the molar ratio of formula I to formula II is 5:95W100/0, and having an MW of 300W30,000. In these formulas, R1 and R2 are each a group selected from among a 2W20C alkyl, cycloalkyl, aryl, formula III (wherein X is O, S, SO<sub>2</sub>, a 2W8C alkylidene or a 1W2C alkylene). When this polyester is used for elastomers such as polyurethane, paints adhesives, binders, foams of leathers, it can markedly excellent hydrolysis resistance, low-temperature properties, low-temperature resistance and flex resistance to the products.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-182330

⑫ Int. Cl. <sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月27日

C 08 G 63/16

NNE

7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル

⑮ 特 願 昭62-13453

⑯ 出 願 昭62(1987)1月22日

⑰ 発 明 者 石 田 正 夫 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑱ 発 明 者 古 宮 行 淳 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑲ 発 明 者 平 井 広 治 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内  
 ⑳ 発 明 者 岡 谷 貞 司 岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内

公代理 人 井理士 本 多 堅

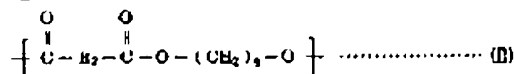
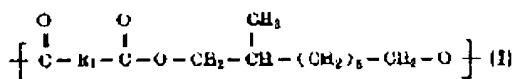
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエステル

## 2. 特許請求の範囲

(1) 本質的に下記の繰り返し単位(I)および(II)からなり、単位(I)/(II)のモル比が5/95~100/0、分子量が300~30,000であることを特徴とするポリエステル。



(式中R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ同一又は異なる炭素数2~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、あるいは  $\text{—}\bigcirc\text{—X—}\bigcirc\text{—}$  (XはO、S、SO<sub>2</sub>、炭素数2~8のアルキリデン、炭素1~2のアルキレン) からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す)

(2) 分子末端が水酸基である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル。

(3) 分子末端がカルボキシ基である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なポリエステルに関するものである。

さらに詳しくは本発明はポリウレタン分野、塗料、接着剤分野およびポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー等の用途に適した、すぐれた特徴を有するポリエステルに関するものである。

(従来の技術)

従来よりポリウレタン分野、塗料分野、接着剤分野等で使用されている分子末端が水酸基であるポリエステルポリオール製造に使われる多価アルコール原料としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等が一般的に用いられてきた。これら

特開昭63-182330(2)

の1種以上の多価アルコールを多塩基酸またはその無水物あるいはそのエステルと混合し、エステル化反応あるいはエステル交換反応を行ない、官能基として水酸基を有するポリエステルポリオールが工業的に製造されてきた。これらのポリエステルポリオールの中でも多塩基酸に無水フタル酸やイソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸を併用し2価、3価以上の多価アルコールとエステル化反応によつて得られるポリエステルポリオールは塗料・接着剤等の分野で多く用いられている。

またアジピン酸等と2価、3価の多価アルコールとから合成されたポリエステルポリオールはジイソシアナートと反応させることによりポリウレタン分野でエラストマー、接着剤、フォーム、コーティング等のきわめて広い用途に用いられている。

さらに分子末端がカルボキシル基であるポリエステルもジイソシアナートと反応させることにより耐熱性の優れるポリアミドエラストマー等の用

途等への適用には大きな問題があつた。

従来よりポリエステルの結晶化を抑制するためネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブチレングリコール等のアルキル側鎖を有するグリコールを使用することが知られているが、これらのグリコールと炭素数の大なる側鎖のないグリコールとの混合物からの共重合ポリエステルの形でポリウレタン等の用途に使用したのでは耐加水分解性、可塑性、低温特性を低下させることなく非晶性を付与することは不可能であつた。

本発明の目的はエラストマー、塗料、接着剤、バインダー、フォーム、皮革、弾性繊維等の用途に用いた場合、これらに優れた耐加水分解性と耐熱性、低温特性を付与できる新規なポリエステルを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の目的を達成する為、鋭意検討した結果、ジオール成分として2-メチル-1,8-オクタジオールと1,9-ノナンジオール

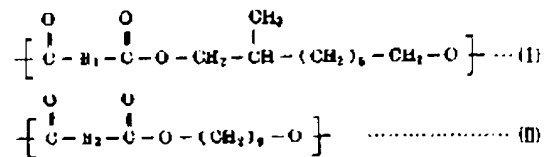
途に使用されている。

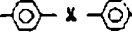
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来のポリエステルポリオールあるいは分子末端がカルボキシル基であるポリエステルから得られるポリウレタン、塗料、接着剤、ポリアミドエラストマー等の耐加水分解性は不良である。そのため、これらからの製品の表面は比較的短期間に粘着性を帯びてくるか、または亀裂を生じる。耐加水分解性を向上させるために該ポリエステルのエステル基濃度を小さくする事が効果的である。そのため炭素数の大なるグリコールおよびジカルボン酸から得られるポリエステルの使用が好ましい結果を与える。しかしながら、かかるポリエステルを用いて得られるポリウレタン、塗料、接着剤、ポリアミドエラストマー等は耐加水分解性は向上するものの、結晶化傾向が大きく、該ポリウレタン等を例えば-20℃のような低温環境下に放置すると耐屈曲性、柔軟性、低温塑性等で代替される耐熱性・低温特性が著しく低下する。それ故、かかるポリエステルのポリウレタ

を主体とすることにより、得られるポリエステルを前述の用途に適用すると、効果的に非晶性が付与され、低温特性、可塑性が非常に優れ、かつ耐加水分解性も高度に確保されることを見出し本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、本質的に下記の繰り返し単位(I)および(II)からなり単位(I)/(II)のモル比が5/95~100/0、分子量が300~30,000である事の特徴とするポリエステルである。



〔式中H<sub>1</sub>及びH<sub>2</sub>はそれぞれ同一又は異なる炭素数2~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、あるいは (XはO、S、N、炭素数2~8のアルキリデン、炭素1~2のアルキレン)からなる群より選ばれた少なくとも1種の基を示す。〕

特開昭63-182330 (3)

本発明のポリエステルにおいては上記の繰り返し単位(I)／(II)のモル比が5/95～100/0、好ましくは10/90～100/0、更に好ましくは10/90～90/10の範囲にある場合が産業である。

繰返し単位(目)/田のモル比が5/95未満の場合にはポリエステル結晶性が大きすぎるためポリウレタン等の用途に適用した場合、耐蒸性、低温特性、可塑性がきわめて不良となる。

また本発明のポリエステルには2-メチル-1, 8-オクタジオール、1,9-ノナンジオールの他に1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1,3-リブタンジオール、

以上のように、ジオールは、エポキシ、グリセリン等の2官能以上のジオールと、エポキシ樹脂とを反応させることによって得られる。しかし、これら他のジオールは、ジオール成分中よりモル百分率で5%未満で使用されることが好ましい。

本発明のポリエステルを製造するために用いられるジカルボン酸成分としては炭素数が4~12の脂肪族、脂環族あるいは芳香族ジカルボン酸が

さらに重合反応せしめることにより所望の分子量のポリエステルを製造することができる。その分子量は300~30,000、好ましくは600~20,000の範囲内にあるのが望ましいがもちろん用途に応じて適当な分子量に設定されなければならない。

分子量が300未満では耐寒性、低温特性、可塑性が不良となり、30,000を超えると力学的性能が不良となる。なお、本発明のポリエステルは、ポリウレタン等の用途に使用される場合は分子末端が水酸基である必要がありポリアミドエラストマー等の用途に適用される場合は分子末端がカルボキシル基である必要がある。水酸基末端とするかあるいはカルボキシル末端とするかはジオールとジカルボン酸の仕込モル比によつて変える事が可能である事は言うまでもない。

さらにポリエステル中に存在する水酸基あるいはカルボキシル基の数は用途により異なり一概に言えないが1分子あたり2個以上、特に2〜3個の範囲にあるのが最も多くの用途に使用される。

好ましい。なかでも脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸の例としてはグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸等が挙げられ、脂環族ジカルボン酸としてはシクロヘキサンジカルボン酸等が、また芳香族ジカルボン酸の例としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

耐加水分解性および低屈特性、耐寒性、可溶性が特に優れるポリウレタン等を溶るためには、脂肪酸ジカルボン酸の中でもアジピン酸、アゼライン酸、またはセバチン酸の使用が好ましい。これらのジカルボン酸は単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

本発明のポリエステルはとくに制

ものである。

なおポリエステル製造時に使用される重縮合の触媒としては広範囲のものを用いるがテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ $\eta$ -プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のごときチタン化合物、ジ $\eta$ -ブチルスズオキサイド、ジ $\eta$ -ブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等のごときスズ化合物、マグネシウム、カルシウム、亜鉛などの酢酸塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどを挙げることができる。これらの触媒は生成した全ポリエステルに対し5 ppm ~ 500 ppm の範囲で用いるのが好ましい。

かくしてなるポリエステルはポリウレタン分野、  
塗料・接着剤分野およびポリアミドエラストマー、  
ポリエステルエラストマー等の用途に使用された  
場合、耐加水分解性、低温特性、耐寒性、可燃性、  
力学的性能のすべてに優れた性能を与えることが  
でき、また、その他の種々の用途にも適用が期待

## 特開昭63-182330(4)

できる新規な高性能素材である。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

なお実施例中、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーの加水分解性は、60μの厚みポリウレタンおよびポリアミドエラストマーフィルムを100℃の熱水中で1週間加水分解促進テストを行ない、そのフィルムをDMF(ジメチルホルムアミド)中に再溶解して測定した対数粘度の保持率をもつて評価した。低温柔軟性については、厚さ0.2mmのポリウレタンおよびポリアミドエラストマーフィルムより試験片を作り、東洋測器製造株式製の粘弾性測定器パイプロンModel DDV-II(110HZ)による $T_g$ を測定することにより、さらにポリウレタンおよびポリアミドエラストマーの溶液を人工皮革基体の上に塗布・乾燥し、-20℃における耐屈曲性を測定することにより評価した。耐屈曲性は、ストローク幅(最長時3cm、最短時1cm)で屈曲回数6600回/時間の屈曲試験機を用いて行なった。10万回以上で変化がな

いときは○、少々値が付くときは△、基体が見える程劣化つ場合は×をもつて示した。 $T_g$ が低く低温屈曲性の良好なものは低温可塑性と非結晶性の両立化が可能なのである。

また、平均分子量は酸価または水酸基価より求めた。

用いた化合物は略号を用いて示したが、略号と化合物の関係は以下の通りである。

略号	化 合 物
2-MOD	2-メチル-1,8-オクタジオール
1,9-ND	1,9-ノナンジオール
1,6-HD	1,6-ヘキサジオール
NPG	ネオペンチルグリコール
1,3-BU	1,3-ブチレンジリコール
AD	アジピン酸
AZ	アゼライン酸
8bA	セバチン酸

## 【実 施 例】

## 実施例1

1.4反応物を窒素置換後、アジピン酸146g、2-メチル-1,8-オクタジオール100g、1,9-ノナンジオール100gを仕込み、150℃から210℃に1時間かけて昇温しながら、生成した水を留出させた。約35gの水が留出後、トリイソプロピルチタネート60mgを加え、150mmHg～100mmHgに減圧しながら、なお生成してくる水を留出させた。約1gの水が留出し酸価が0.3 KOHmg/gに低下後、0.5mmHgに減圧して過剰のグリコール16.5gを留出させた。その結果、水酸基価56 KOHmg/g、酸価0.20 KOHmg/g、数平均分子量約2000の両末端水酸基のポリエステルを得た。このポリエステルは常温でペースト状で75℃における粘度は約600センチポイズであつた。

また重クロロホルム溶液中で<sup>1</sup>H核磁気共鳴スペクトルを測定したところ参照化合物としてヘキサメチルジシロキサン(HMS)を基準にポリエステル中の3-メチル-1,8-オクタジオールのメチル基の水素が0.9ppm、2-メチル-1,8-オクタジオールおよび1,9-ノナンジオールの酸

素原子に隣接するメチレン基の水素が4.1ppm、アジピン酸の $\beta=0$ に隣接するメチレンの水素が2.2ppmに共鳴ピークを示し、これらの積分値から3-メチル-1,8-オクタジオール残基、1,9-ノナンジオール残基、アジピン酸残基のモル比を計算すると0.58/0.57/1.00となり仕込組成からの計算値0.575/0.575/1.00に近い値であつた。この共重合ポリエステルの試料Aとする。

## 実施例2～6、比較例1～6

表1に示した組成の両末端水酸基のポリエステルB～FおよびG～Kを実施例1と同様の方法で合成した。表1にその構造および性状を示す。

以下全白

特開昭63-182330(5)

表 1

実施例	ポリエ ステル	ジ オ ール	分子 量 ( $\times 10^{-3}$ )	ジ オ ール の 分 子 量 ( $\times 10^{-3}$ )	水 酸 基 の 分 子 量 ( $\times 10^{-3}$ )	分 子 量 ( $\times 10^{-3}$ )	分 子 量 ( $\times 10^{-3}$ )
1	A	2-メチル-1,8-オクタジオール	2004	AD	56.0	2004	0.50
2	B	2-メチル-1,9-ノナンジオール	2036	AD	55.1	2036	0.20
3	C	2-メチル-1,10-デカンジオール	2066	AD	54.3	2066	0.33
4	D	2-メチル-1,11-ウンデカンジオール	1983	AD	56.3	1983	0.11
5	E	2-メチル-1,12-ドodeカンジオール	1986	AD	56.3	1986	0.22
6	F	2-メチル-1,13-トリデカンジオール	2022	AD	56.5	2022	0.15
7	G	2-メチル-1,14-テトラデカンジオール	2047	AD	54.8	2047	0.19
8	H	2-メチル-1,15-ペンタデカンジオール	1958	AD	57.3	1958	0.20
9	I	2-メチル-1,16-ヘキサデカンジオール	1896	AD	56.3	1896	0.30
10	J	2-メチル-1,17-ヘプタデカンジオール	2039	AD	55.9	2039	0.35
11	K	2-メチル-1,18-オクタデカンジオール	2096	AD	56.0	2096	0.26

実施例 1 ~ 11

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 5 で得られたポリエステルポリオール (A ~ K) を用いてポリウレタンを製造し、各種性能を比較した。

すなわちポリエステルポリオール 0.1 モル (200g)、1,4-ブタンジオール 0.4 モル (36g) および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート 0.5 モル (125g) を反応液中で攪拌しながら 75℃ で反応させ、30% 溶液で 1,500 ポイズのポリウレタン溶液を得た。この様に得られたポリウレタンの各種性能を調べた。結果を表 2 に示す。

表 2 から明らかなごとく本発明のポリエステルを使用したポリウレタンは耐加水分解性、低温性能、可塑性のすべての性能において優れていた。

表 2 ポリウレタンの性能比較

実施例	ポリエ ステル	ジ オ ール	耐加水分解性 ( $\times 10^{-3}$ )	低温性能・可塑性		耐熱性 ( $\times 10^{-3}$ )
				T <sub>g</sub> (℃)	可塑性 (20℃)	
1	A	2-メチル-1,8-オクタジオール	86	-38	○	○
2	B	2-メチル-1,9-ノナンジオール	87	-34	○	○
3	C	2-メチル-1,10-デカンジオール	88	-34	○	○
4	D	2-メチル-1,11-ウンデカンジオール	93	-40	○	○
5	E	2-メチル-1,12-ドodeカンジオール	93	-42	○	○
6	F	2-メチル-1,13-トリデカンジオール	87	-35	○	○
7	G	2-メチル-1,14-テトラデカンジオール	86	-18	×	×
8	H	2-メチル-1,15-ペンタデカンジオール	22	-18	×	×
9	I	2-メチル-1,16-ヘキサデカンジオール	22	-20	×	×
10	J	2-メチル-1,17-ヘプタデカンジオール	19	-25	△~×	×
11	K	2-メチル-1,18-オクタデカンジオール	1	-15	×	×

実施例 7

1.4 反応物を攪拌機で攪拌後、アジピン酸 1.67g、2-メチル-1,8-オクタジオール 8.0g、1,9-ノナンジオール 8.0g を仕込み 150℃ から 210℃ に 3 時間かけて昇温しながら、生成した水を除去させエステル化を行なった。ついで蒸留を徐々に減圧しながら反応を進め未反応水酸基がほぼなくなつたところで反応を終了した。その結果、水酸基価が 0.1 KOHmg/g、酸価が 5.7 KOHmg/g、平均分子量が 2,000 のポリエステルを得た。

また重クロロホルム溶液中で核磁気共鳴スペクトルを測定したところ参照化合物としてヘキサメチルジシロキサン (HMDS) を基準にポリエステル中の 2-メチル-1,8-オクタジオールのメチル基の水素が 0.8 ppm、2-メチル-1,8-オクタジオールおよび 1,9-ノナンジオールの酸素原子に隣接するメチレン基の水素が 3.9 ppm、アジピン酸の C=O に隣接するメチレンの水素が 2.2 ppm に共鳴ピークを示し、これらの積分値から 2-メチル-1,8-オクタジオール残基、1,9-

特開昭63-182330 (8)

ーノナンジオール残基、アジピン酸残基のモル比を計算すると0.5/0.5/1.15となり仕込組成からの計算値0.5/0.5/1.15と全く同じ値であった。この両末端カルボキシル基のポリエステルを試料1とする。

実施例8～9、比較例6～8

表3に示した組成の両末端カルボキシル基のポリエステルM～Qを実施例7と同様の方法で合成した。表3にその構造および性状を示す。

以下空白

表3

	ポリエステル	ジオール成分	ジカルボン成分	不飽和度	酸価	分子量
実施例-7	L	2-MOD(0.5), 1,9-ND(0.5)	AD	0.10	57.0	1965
"-8	M	2-MOD	AD	0.08	56.5	1983
"-9	N	2-MOD(0.5), 1,9-ND(0.5)	AZ	0.12	58.5	1982
比較例-6	O	1,9-ND	AD	0.07	56.0	1979
"-7	P	1,9-ND(0.5), NPG(0.5)	AD	0.11	56.2	1992
"-8	Q	1,6-HD(0.5), NPG(0.5)	AD	0.10	56.5	1972

参考例12～17

実施例7～9および比較例6～8で得られた末端カルボキシル基のポリエステル(L～Q)を用いてポリアミドエラストマーを製造し各種性能を比較した。

すなわち両末端カルボキシル基のポリエステル0.1モル(200g)、アゼライン酸0.3モル(56.4g)および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート0.4モル(100g)をテトラメチレンスルホン中で窒素気流下、触媒として1,3-ジメチルフオスホレン-1-オキサイドを添加し、180℃で6時間反応させ30%縮液で1,000ボイズのポリアミドエラストマー縮液を得た。この操作にして得られたポリアミドエラストマーの各種性能を調べた。表4に結果を示す。

表4からも明らかなごとく本発明の共重合ポリエステルを使用したポリアミドエラストマーは耐加水分解性、低温特性、耐油性、可塑性のすべての性能において優れていた。

以下空白

表4 ポリアミドエラストマーの性能評価

	両末端カルボキシル基ポリエステル	耐加水分解性 (外付法検定法)	低温特性		総合評価
			T <sub>g</sub> (℃)	耐屈曲(-20℃)	
参考例-12	L	71	-51	○	○
"-13	M	72	-49	○	○
"-14	N	89	-60	○	○
"-15	O	71	-18	×	×
"-16	P	12	-20	×	×
"-17	Q	6	-16	×	×

特開昭 63-182330 (7)

〔發明の効果〕

本発明のポリエステルは実施例からも明らかなごとくポリウレタン等のエラストマー、接着剤等に適用した場合、きわめて優れた耐加水分解性、低温特性、耐薬性、耐屈曲性を与えることのできる新規な素材である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代 理 人 弁理士 本 多 望



特開昭63-182330

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)4月5日

【公開番号】特開昭63-182330

【公開日】昭和63年(1988)7月27日

【年通号数】公開特許公報63-1824

【出願番号】特願昭62-13453

【国際特許分類第5版】

C09C 63/16 NNE 7211-41

手続補正書(自発)

平成 5年 6月21日

特許庁長官 麻生 渡 殿



1. 事件の表示

特願昭 62-13453 号

2. 発明の名称

ポリエステル

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

倉敷市西津1621番地

(108) 株式会社 クラレ

代表取締役 中村 尚夫

4. 代理人

倉敷市西津2045の1

株式会社 クラレ 内

電話 倉敷 086(425)9825(直通)

(0747)弁理士 本 多 賢

(東京連絡先)

株式会社 クラレ 特許部

電話 東京 03(3277)8182



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第20行~第6頁第1行の「2-メチル-1, 8-オクタジオールと1, 9-ノナンジオールを」を「2-メチル-1, 8-オクタジオールまたはそれと1, 9-ノナンジオールとの混合物を」に訂正する。

(2) 明細書第8頁第17行の「ジオール混合物」を「ジオール」に訂正する。

(3) 明細書第18頁第10行の「2.000」を「約2.000」に訂正する。

(4) 明細書第29頁第4行の「適した」を「適用した」に訂正する。

